

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-44327

(43)公開日 平成10年(1998)2月17日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 23/04			B 3 2 B 23/04	
7/02			7/02	
27/18			27/18	Z
C 0 8 L 1/12	L A F		C 0 8 L 1/12	L A F
G 0 2 B 1/04			G 0 2 B 1/04	

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-216626

(22)出願日 平成8年(1996)7月30日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 足立 敦

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 柳川 泰男

(54)【発明の名称】 セルロースアセテートフィルム

(57)【要約】

【課題】 従来の方法では製造することができなかった、優れた光学的性質および物性を有するセルロースアセテートフィルムを得る。

【解決手段】 セルロースアセテートを有機溶媒で膨潤させた膨潤混合物を、-100乃至-10℃に冷却してから0至120℃に加温して得られたセルロースアセテートの有機溶媒溶液を、支持体上に塗布して得られたセルロースアセテートフィルムに、ポリマーおよび1.0μm以下の平均粒子径を有する微粒子を含む塗布液を塗布して塗布層を設けることにより、ヘイズが2.0%以下であるか、あるいは80μmの厚さに換算した引裂強度が18g以上であり、かつ塗布層が設けられた面の動摩擦係数が0.40以下であるセルロースアセテートフィルムが得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリマーおよび1.0  $\mu\text{m}$ 以下の平均粒子径を有する微粒子を含む塗布層が設けられた、平均酢化度が58.0乃至62.5%のセルロースアセテートフィルムであって、ヘイズが2.0%以下であり、かつ塗布層が設けられた面の動摩擦係数が0.40以下であるセルロースアセテートフィルム。

【請求項2】 ポリマーおよび1.0  $\mu\text{m}$ 以下の平均粒子径を有する微粒子を含む塗布層が設けられた、平均酢化度が58.0乃至62.5%のセルロースアセテートフィルムであって、80  $\mu\text{m}$ の厚さに換算した引裂強度が18 g以上であり、かつ塗布層が設けられた面の動摩擦係数が0.40以下であるセルロースアセテートフィルム。

【請求項3】 セルロースアセテートを有機溶媒で膨潤させた膨潤混合物を、-100乃至-10℃に冷却してから0至120℃に加温して得られたセルロースアセテートの有機溶媒溶液を、支持体上に塗布して得られたセルロースアセテートフィルムに、ポリマーおよび1.0  $\mu\text{m}$ 以下の平均粒子径を有する微粒子を含む塗布液を塗布して塗布層を設けた請求項1または2に記載のセルロースアセテートフィルム。

【請求項4】 有機溶媒が、酢酸メチルを50重量%以上含む請求項3に記載のセルロースアセテートフィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリマーおよび1.0  $\mu\text{m}$ 以下の平均粒子径を有する微粒子を含む塗布層が設けられたセルロースアセテートフィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】セルロースアセテート、特に58.0乃至62.5%の平均酢化度を有するセルロースアセテート（一般にセルローストリアセテートに分類されるもの）は、その強靱性と難燃性から様々な分野で使用されている。セルロースアセテートフィルムは、代表的な写真感光材料の支持体である。また、セルロースアセテートフィルムは、その光学的等方性から、近年市場の拡大している液晶表示装置にも用いられている。液晶表示装置における具体的な用途としては、偏光板の保護フィルムおよびカラーフィルターが代表的である。写真材料の支持体や光学材料としての用途においては、フィルムの光学的性質や物性に関する要求が厳しい。具体的には、光学的等方性、透明性、機械的強度、耐久性や寸度安定性に関して、非常に優れた値が要求されている。

【0003】セルロースアセテートは古くから利用されている材料であるから、従来から多くのセルロースアセテートフィルムの改良手段が提案されている。例えば、ポリマーおよび酸化物微粒子（滑り剤粒子）を含む塗布

層をフィルムに設けて、フィルムの耐傷性を改善する方法が知られている。また、特開昭61-127740号公報には、N-メチルピロリドンを溶媒として使用して製造したセルローストリアセテートフィルムが記載されている。さらに、特開平2-69532号公報には、ポリオールを添加剤として含むセルローストリアセテートフィルムが記載されている。これらの公報に記載のフィルムでは、光学的性質や物性についての改良が認められる。しかし、これらの従来の改良手段を採用しても、最近の光学的性質や物性に関する厳しい要求には不十分であった。従来の方法の範疇でのセルロースアセテートフィルムの改良は、ほぼ限界に達しているとも言える。

【0004】セルロースアセテートフィルムは、一般に溶溶キャスト法により製造する。溶溶キャスト法では、セルロースアセテートを溶媒中に溶解した溶液（ドープ）を支持体上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。従来のセルロースアセテートフィルムの改良手段は、通常の溶溶キャスト法の範疇での改良であった。これに対して、特表平6-501040号公報には、溶溶キャスト法に代えて、メルトキャスト法により製造したセルロースアセテートフィルムが記載されている。メルトキャスト法では、セルロースアセテートを加熱により溶融したもの（メルト）を支持体上に流延し、冷却してフィルムを形成する。しかし、溶溶キャスト法の方が、メルトキャスト法よりも光学的性質や物性が優れたフィルムを製造することができる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来の通常の溶溶キャスト法により製造するセルロースアセテートフィルムでは、光学的性質や物性の改良が既に限界に近づいている。従来の方法とは全く異なるメルトキャスト法も提案されているが、それにより得られたフィルムは、従来の溶溶キャスト法により製造したフィルムよりも、光学的性質や物性が劣っていた。本発明の目的は、従来の方法では製造することができなかった、優れた光学的性質や物性を有するセルロースアセテートフィルムを提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記

(1)～(4)のセルロースアセテートフィルムにより達成された。

(1) ポリマーおよび1.0  $\mu\text{m}$ 以下の平均粒子径を有する微粒子を含む塗布層が設けられた、平均酢化度が58.0乃至62.5%のセルロースアセテートフィルムであって、ヘイズが4.2%以下であり、かつ塗布層が設けられた面の動摩擦係数が0.40以下であるセルロースアセテートフィルム。

(2) ポリマーおよび1.0  $\mu\text{m}$ 以下の平均粒子径を有する微粒子を含む塗布層が設けられた、平均酢化度が5

8. 0乃至62. 5%のセルロースアセテートフィルムであって、80 $\mu$ mの厚さに換算した引裂強度が18g以上であり、かつ塗布層が設けられた面の動摩擦係数が0. 40以下であるセルロースアセテートフィルム。

(3) セルロースアセテートを有機溶媒で膨潤させた膨潤混合物を、-100乃至-10℃に冷却してから0至120℃に加温して得られたセルロースアセテートの有機溶媒溶液を、支持体上に塗布して得られたセルロースアセテートフィルムに、ポリマーおよび1. 0 $\mu$ m以下の平均粒子径を有する微粒子を含む塗布液を塗布して塗布層を設けた(1)または(2)に記載のセルロースアセテートフィルム。

(4) 有機溶媒が、酢酸メチルを50重量%以上含む(3)に記載のセルロースアセテートフィルム。

【0007】

【発明の実施の形態】

【フィルムの特性】本発明のセルロースアセテートフィルムでは、ヘイズが2. 0%以下である。ヘイズは、1. 5%以下であることが好ましく、1. 0%以下であることがより好ましく、0. 5%以下であることがさらに好ましく、0. 3%以下であることが最も好ましい。ヘイズの値は低いほど好ましいが、0. 1%程度が下限値である。ヘイズは、ヘイズ計(例えば、1001DP型、日本電色工業(株)製)を用いて簡単に測定できる。その測定結果から、フィルムの厚さが80 $\mu$ mの場合のヘイズの値に換算する。また、本発明のセルロースアセテートフィルムでは、80 $\mu$ mの厚さに換算した引裂強度は、18g以上であることが好ましい。引裂強度は、19g以上であることがより好ましく、20g以上であることがさらに好ましく、20. 5g以上であることが最も好ましい。引裂強度の値は、大きいほど好ましいが40g程度が上限値である。引裂強度は、50mm $\times$ 64mmに切り出したサンプルを、ISO6383/2-1983の規格に従い、引裂に要する加重を求める。フィルムの流延方向と、それに垂直な方向とで測定し、それらの平均値を引裂強度とする。その測定結果から、フィルムの厚さが80 $\mu$ mの場合の引裂強度の値に換算する。さらに、塗布層を設けた側のフィルムの面の動摩擦係数は、0. 40以下であることが好ましい。動摩擦係数は、0. 35以下であることがより好ましく、0. 30以下であることがさらに好ましく、0. 25以下であることが最も好ましい。動摩擦係数は、低いほど好ましいが0. 10程度が下限値である。動摩擦係数は、JISやASTMが規定する方法に従い、鋼球を用いて容易に測定できる。

【0008】さらに、セルロースアセテートフィルムは、80 $\mu$ mの厚さに換算した光透過率が75%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましく、85%以上であることがさらに好ましく、90%以上であることが最も好ましい。光透過率は、透明度測

定機(例えば、KOTAKI製作所製)を用いて可視光線の透過率を測定できる。さらにまた、セルロースアセテートフィルムは、80 $\mu$ mの厚さに換算した厚み方向のリタデーション値が43nm以下であることが好ましい。リタデーション値は42nm以下であることがより好ましく、41nm以下であることがさらに好ましく、40nm以下であることが最も好ましい。リタデーション値は、低いほど好ましいが、20nm程度が下限値である。フィルムの厚み方向のリタデーション値は、エリプソメーターを用いて測定できる。具体的には、波長632. 8nmにおけるリタデーション値をエリプソメーター(例えば、偏光解析計AEP-10: 島津製作所(株)製)を用いてフィルム面に垂直な方向に測定した結果およびフィルム面を傾けながら同様に測定したリタデーション値の外挿値から、下記式(1)により算出する。

式(1)

厚み方向のリタデーション値 =  $[(n_x + n_y) / 2 - n_z] \times 80 \mu m$

式中、 $n_x$ はフィルム平面内のx方向の屈折率であり、 $n_y$ はフィルム平面内のy方向の屈折率であり、そして $n_z$ はフィルム面に垂直な方向の屈折率である。

【0009】以上のような優れた光学的性質および物性を有するセルロースアセテートフィルムは、後述する方法により製造することができる。後述する製造方法は、広い意味でのソルベントキャスト法に属する。しかし、通常の方法では、セルロースアセテートの有機溶媒溶液(ドープ)を常温または高温での攪拌により製造するのに対して、この方法では、低温処理を利用してドープを製造する。具体的には、セルロースアセテートを有機溶媒中に膨潤させた膨潤混合物を、-100乃至-10℃に冷却してから0至120℃に加温して、セルロースアセテートの有機溶媒溶液(ドープ)を得る。以下、この方法を冷却溶解法と称する。冷却溶解法を使用すると、従来の方法、すなわち通常のソルベントキャスト法やメルトキャスト法では達成することが実質的に不可能であった、前記の光学的性質および物性を有するセルロースアセテートフィルムを製造することができる。

【0010】【セルロースアセテート】本発明のフィルムに用いるセルロースアセテートは、平均酢化度(アセチル化度)が58. 0から62. 5%である。酢化度とは、セルロース単位重量当りの結合酢酸量を意味する。酢化度は、ASTM: D-817-91(セルロースアセテート等の試験方法)におけるアセチル化度の測定および計算に従う。本明細書において、「セルロースアセテートフィルム」とは、フィルムを構成するポリマー成分が実質的に上記のセルロースアセテートからなることを意味する。『実質的に』とは、ポリマー成分の90重量%以上(好ましくは95重量%以上、さらに好ましくは98重量%以上、最も好ましくは99重量%以上)を

意味する。フィルムの製造の原料としては、セルロースアセテート粒子を使用することが好ましい。使用する粒子の90重量%以上は、1乃至4mmの粒子径を有することが好ましい。また、使用する粒子の50重量%以上が2乃至3mmの粒子径を有することが好ましい。セルロースアセテート粒子は、なるべく球形に近い形状を有することが好ましい。

【0011】〔微粒子〕本発明のセルロースアセテートフィルムは、ポリマーおよび1.0 $\mu$ m以下の平均粒子径を有する微粒子を含む塗布層を有する。微粒子は滑り剤として機能して、フィルムの動摩擦係数を改善する。微粒子としては、無機化合物を用いることが好ましい。無機化合物の例には、二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウムおよびリン酸カルシウムが含まれる。二酸化ケイ素、二酸化チタンおよび酸化ジルコニウムが好ましく、二酸化ケイ素が特に好ましい。無機化合物の微粒子は、表面処理により粒子表面にメチル基を導入することができる。例えば、酸化ケイ素の微粒子をジクロロジメチルシランやビス(トリメチルシール)アミンで処理すればよい。

【0012】二酸化ケイ素の微粒子は、既に市販されている(例、アエロジルR972<sup>TM</sup>、R972D<sup>TM</sup>、R974<sup>TM</sup>、R812<sup>TM</sup>、日本アエロジル(株)製)。また、酸化ジルコニウムの微粒子にも市販品がある(例、アエロジルR976<sup>TM</sup>、R811<sup>TM</sup>、日本アエロジル(株)製)。微粒子の平均粒径は、1.0 $\mu$ m以下であることが好ましい。平均粒径は0.1乃至1.0 $\mu$ mであることがさらに好ましく、0.1乃至0.5 $\mu$ mであることが最も好ましい。微粒子は、セルロースアセテートに対して、0.005乃至0.3重量%の量で使用するが好ましく、0.01乃至0.1重量%の量で使用するがさらに好ましい。

【0013】〔塗布層〕塗布層を構成するポリマーは、上記微粒子のバインダーとしても機能することができる。塗布層のポリマーとしては、親水性ポリマーと疎水性ポリマーのいずれも用いることができる。なお、親水性と疎水性は相対的な概念であって、特に厳密な境界はない。親水性ポリマーの例には、タンパク質(例、ゼラチン、ゼラチン誘導体)、多糖類(例、セルロース誘導体、寒天、アルギン酸ソーダ、でんぷん)、ポリビニルアルコール、アクリル酸系ポリマーおよび無水マレイン酸系ポリマーが含まれる。セルロース誘導体は、カルボキシメチルセルロースやヒドロキシエチルセルロースを含む。疎水性バインダーの例には、セルロースエステル(例えば、ニトロセルロース、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース、メチルセルロース)、ビニル系ポリマー(例、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニル

アクリレート)、ポリアミドおよびポリエステルが含まれる。

【0014】ゼラチン、ゼラチン誘導体、アクリル酸系ポリマー、セルロース誘導体およびセルロースエステルが好ましく用いられる。ゼラチン、ゼラチン誘導体およびセルロースエステルが特に好ましい。ポリマーの塗布量は、10mg/m<sup>2</sup>乃至10g/m<sup>2</sup>の範囲であることが好ましい。塗布層は、フィルム上に直接設けてもよいし、他の層(例えば、帯電防止層)の上に設けてもよい。また、フィルムの片面のみに塗布層を設けてもよいし、両面に設けてもよい。

【0015】〔脂肪族エステル〕塗布層には、脂肪族エステルを添加することができる。脂肪族エステルの炭素原子数は、32以上であることが好ましく、32乃至140であることがより好ましく、41乃至140であることがさらに好ましく、48乃至140であることが最も好ましい。また、エステルを構成する脂肪酸とアルコールの炭素原子数は、それぞれ10以上であることが好ましく、12乃至70であることがさらに好ましい。脂肪酸とアルコールのいずれか一方は、分岐を有していることが好ましい。また、分岐は、エステル結合に隣接する炭素原子のさらに隣の(二番目の)炭素原子の位置であることが好ましい。脂肪族エステルの添加量は、ポリマーの量の10乃至100重量%であることが好ましい。塗布層に添加する脂肪族エステルについては、特開平3-23438号公報に記載がある。

【0016】〔可塑剤〕セルロースアセテートフィルムには、一般に可塑剤を添加する。可塑剤としては、リン酸エステルまたはカルボン酸エステルが用いられる。リン酸エステルの例には、トリフェニルフォスフェート、トリクレジルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、トリエチルホスフェートおよびトリブチルホスフェートが含まれる。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステル、クエン酸エステル、オレイン酸エステルおよびリノール酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、ジオクチルフタレートおよびジエチルヘキシルフタレートが含まれる。クエン酸エステルの例には、クエン酸アセチルトリエチルおよびクエン酸アセチルトリブチルが含まれる。オレイン酸エステルの例には、オレイン酸ブチルが含まれる。その他のカルボン酸エステルの例には、エチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、トリアセチン、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチルおよび種々のトリメリット酸エステルが含まれる。可塑剤の添加量は、一般にセルロースアセテートの量の0.1乃至40重量%の範囲であり、1乃至20重量%の範囲であることがさらに好ましい。

【0017】〔劣化防止剤〕劣化防止剤をセルロースア

セテートフィルムに添加してもよい。劣化防止剤の例には、過酸化水素分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤および酸捕獲剤が含まれる。劣化防止剤については、特開平5-197073号公報に記載がある。

【0018】〔紫外線吸収剤〕セルロースアセテートフィルム中に、紫外線吸収剤を練り込んでもよい。紫外線吸収剤は、セルロースアセテートフィルムの経時安定性を向上させる。紫外線吸収剤は、可視領域に吸収を持たないことが望ましい。紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系化合物（例、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、4-ドデシルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン）、ペントリアゾール系化合物（例、2-(2'-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ジ-*t*-ブチル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール）およびサリチル酸系化合物（例、サリチル酸フェニル、サリチル酸メチル）が用いられる。紫外線吸収剤の添加量は、セルロースアセテートフィルムに対して0.5乃至20重量%の範囲であることが好ましく、1乃至10重量%の範囲であることがさらに好ましい。

【0019】〔染料〕セルロースアセテートフィルムに染料を添加して、ライトパイピング現象を防止してもよい。染色の色相はグレーが好ましい。セルロースアセテートフィルムの製造温度域での耐熱性に優れ、かつセルロースアセテートとの相溶性に優れた化合物を、染料として用いることが好ましい。二種類以上の染料を混合して用いてもよい。

【0020】〔有機溶媒〕フィルムの製造に使用する有機溶媒の例には、ケトン類（例、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン）、エステル類（例、蟻酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、酢酸ブチル）、エーテル類（例、ジオキサン、ジオキソラン、THF、ジエチルエーテル、メチル-*t*-ブチルエーテル）、炭化水素（例、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン）およびアルコール類（例、メタノール、エタノール）が含まれる。なお、通常のソルベントキャスト法で普通に用いられているメチレンクロライドのようなハロゲン化炭化水素は、使用しないことが好ましい。具体的には、セルロースアセテートフィルムには、メチレンクロライドのようなハロゲン化炭化水素系溶媒の残留物が全く検出されないことが好ましい。ハロゲン化炭化水素は、地球環境や人体への影響の問題に加えて、本発明の優れた光学的性質または物性を有するセルロースアセテートフィルムを製造するためにも、使用しないこと

が好ましい。

【0021】酢酸メチルを50重量%以上含む酢酸メチル系溶媒が特に好ましく用いられる。有機溶媒中の酢酸メチルの割合は、60重量%以上であることが好ましく、70重量%以上であることがさらに好ましい。酢酸メチルのみ（100重量%）を溶媒として使用することもできる。また、他の溶媒と酢酸メチルとを併用することで、製造する溶液の性質（例えば粘度）を調整してもよい。前述した有機溶媒は、酢酸メチルと併用できる。併用する溶媒としては炭化水素およびアルコール類が特に好ましい。二種類以上の有機溶媒を酢酸メチルと併用してもよい。溶媒の沸点は、20乃至300℃であることが好ましく、30乃至200℃であることがより好ましく、40乃至100℃であることがさらに好ましく、50乃至80℃であることが最も好ましい。

【0022】〔膨潤工程〕膨潤工程においては、セルロースアセテートと有機溶媒とを混合し、セルロースアセテートを溶媒により膨潤させる。膨潤工程の温度は、-10乃至55℃であることが好ましい。通常は室温で実施する。セルロースアセテートと有機溶媒との比率は、最終的に得られる溶液の濃度に応じて決定する。一般に、混合物中のセルロースアセテートの量は、5乃至30重量%であることが好ましく、8乃至20重量%であることがさらに好ましく、10乃至15重量%であることが最も好ましい。溶媒とセルロースアセテートとの混合物は、セルロースアセテートが十分に膨潤するまで攪拌することが好ましい。攪拌時間は、10乃至150分であることが好ましく、20乃至120分であることがさらに好ましい。膨潤工程において、溶媒とセルロースアセテート以外の成分、すなわち前述した可塑剤、劣化防止剤、染料や紫外線吸収剤を添加してもよい。

【0023】〔冷却工程〕冷却工程においては、膨潤混合物を-100乃至-10℃に冷却する。冷却温度は、膨潤混合物が固化する温度であることが好ましい。冷却速度は、1℃/分以上であることが好ましく、2℃/分以上であることがより好ましく、4℃/分以上であることがさらに好ましく、8℃/分以上であることが最も好ましい。冷却速度は、速いほど好ましいが、10000℃/秒が理論的な上限であり、1000℃/秒が技術的な上限であり、そして100℃/秒が実用的な上限である。なお、冷却速度は、冷却を開始する時の温度と最終的な冷却温度との差を、冷却を開始してから最終的な冷却温度に達するまでの時間で割った値である。冷却工程においては、冷却時の結露による水分混入を避けるため、密閉容器を用いることが望ましい。また、冷却時に減圧すると、冷却時間を短縮することができる。減圧を実施するためには、耐圧性容器を用いることが望ましい。具体的な冷却手段としては、様々な方法または装置が採用できる。

【0024】例えば、膨潤混合物を攪拌しながら筒状の

容器内を搬送し、その容器の周囲から膨潤混合物を冷却すると、迅速に且つ均一に膨潤混合物を冷却することができる。そのためには、筒状の容器、膨潤混合物を攪拌しながら筒状の容器内を搬送するため容器内に設けられている螺旋状の搬送機構、および容器内の膨潤混合物を冷却するため容器の周囲に設けられている冷却機構からなる冷却装置が好ましく用いられる。また、 $-10.5$ 乃至 $-1.5^{\circ}\text{C}$ に冷却した溶媒を膨潤混合物に添加して、より迅速に冷却することもできる。

【0025】さらに、 $-100$ 乃至 $-10^{\circ}\text{C}$ に冷却された液体中へ、膨潤混合物を直径が $0.1$ 乃至 $20.0\text{ mm}$ の糸状に押し出すことにより膨潤混合物をすることで、さらに迅速に膨潤混合物を冷却することも可能である。冷却に使用する液体については、特に制限はない。冷却された液体中へ膨潤混合物を糸状に押し出すことにより膨潤混合物を冷却する方法を用いる場合、冷却工程と加温工程の間で、糸状の膨潤混合物と冷却用の液体とを分離する工程を行なうことが好ましい。冷却工程において、膨潤混合物が糸状にゲル化しているため、膨潤混合物と冷却用の液体とを分離は簡単に実施できる。例えば、網を用いて、糸状の膨潤混合物を液体から取り出すことが可能である。網の代わりに、スリットまたは穴の開いた板状物を用いてもよい。網や板状物の材料は、液体に溶解しない材質であれば、特に制限はない。網や板状物は、各種金属や各種プラスチック材料から製造することができる。網の目の大きさ、スリットの巾や穴の大きさは、糸状物の直径に応じて、糸状物が通過しないように調整する。また、糸状の膨潤混合物を冷却装置から加温装置へ搬送するためのベルトを網状にして、分離と搬送を同時に実施することもできる。

【0026】[加温工程] 加温工程においては、冷却した膨潤混合物を加温する。加温工程の最終温度は、通常は室温である。加温速度は、 $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることが好ましく、 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることがより好ましく、 $4^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることがさらに好ましく、 $8^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることが最も好ましい。加温速度は、速いほど好ましいが、 $10000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が理論的な上限であり、 $10000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が技術的な上限であり、そして $100^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が実用的な上限である。なお、加温速度は、加温を開始する時の温度と最終的な加温温度との差を、加温を開始してから最終的な加温温度に達するまでの時間で割った値である。加圧しながら加温すると、加温時間を短縮することができる。加圧を実施するためには、耐圧性容器を用いることが望ましい。なお、溶解が不十分である場合は、冷却工程から加温工程までを繰り返して実施してもよい。溶解が充分であるかどうかは、目視により溶液の外観を観察するだけで判断することができる。具体的な加温手段としては、様々な方法または装置が採用できる。

【0027】例えば、膨潤混合物を攪拌しながら筒状の

容器内を搬送し、その容器の周囲から膨潤混合物を加温すると、迅速に且つ均一に膨潤混合物を加温することができる。そのためには、筒状の容器、膨潤混合物を攪拌しながら筒状の容器内を搬送するため容器内に設けられている螺旋状の搬送機構、および容器内の膨潤混合物を加温するため容器の周囲に設けられている加温機構からなる加温装置が好ましく用いられる。

【0028】また、 $0$ 乃至 $55^{\circ}\text{C}$ に加温された液体中へ、直径が $0.1$ 乃至 $20.0\text{ mm}$ の糸状の膨潤混合物を入れることにより膨潤混合物を加温することで、さらに迅速に膨潤混合物を加温することも可能である。冷却工程において、膨潤混合物を糸状に押し出す方法を採用した場合は、その糸状の膨潤混合物を加温用の液体に投入すればよい。冷却工程を糸状押し出し以外の方法で実施した場合は、加温工程において冷却した膨潤混合物を加温用液体中へ糸状に押し出す。なお、糸状押し出しを連続して実施する場合は、製造したセルロースアセテート溶液を次の膨潤混合物の加温用の液体として順次利用することができる。すなわち、製造し加温された状態のセルロースアセテート溶液中に、糸状の膨潤混合物を投入し、混合物を迅速に加温してセルロースアセテート溶液を得る。

【0029】さらに、冷却した膨潤混合物を筒状の容器内に導入し、容器内で膨潤混合物の流れを複数に分割し、分割された混合物の流れの向きを容器内で回転させ、この分割と回転とを繰り返しながら、容器の周囲から膨潤混合物を加温することもできる。上記のように、物質の流れを分割および回転させる仕切りが設けられた容器は、一般に静止型の混合器として知られている。代表的な静止型混合器であるスタチックミキサー<sup>TM</sup>（ケニックス社）では、物質の流れを二つに分割して右回りに $180$ 度回転させる右回りエレメントと、物質の流れを二つに分割して左回りに $180$ 度回転させる左回りエレメントとが、容器内で交互に $90$ 度ずらして配列されている。さらにまた、溶媒が沸騰しないように調整された圧力下で、溶媒の沸点以上の温度まで膨潤混合物を加温してもよい。温度は、溶媒の種類に応じて決定するが一般に $60$ 乃至 $200^{\circ}\text{C}$ である。圧力は、温度と溶媒の沸点との関係で決定するが、一般に $1.2$ 乃至 $20\text{ kgw}/\text{cm}^2$ である。

【0030】[溶液製造後の処理] 製造した溶液は、必要に応じて濃度の調整（濃縮または希釈）、濾過、温度調整、成分添加などの処理を実施することができる。添加する成分は、セルロースアセテートフィルムの用途に応じて決定する。代表的な添加剤は、前述した可塑剤、劣化防止剤、染料および紫外線吸収剤である。

【0031】[フィルム製膜] 以上の冷却溶解法によるセルロースアセテートの有機溶媒溶液（ドープ）の調製は、通常のソルベントキャスト法における溶液調製（常温または高温での攪拌）と全く異なるが、得られた溶液

からフィルムを製膜する工程は、通常のソルベントキャスト法と同様に実施できる。セルロースアセテート溶液は、支持体上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前の溶液は、固形分量が18乃至35%となるように濃度を調整することが好ましい。支持体表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。支持体としては、ドラムまたはバンドが用いられる。通常のソルベントキャスト法における流延および乾燥方法については、米国特許2336310号、同2367603号、同2492078号、同2492977号、同2492978号、同2607704号、同2739069号、同2739070号、英国特許640731号、同736892号の各明細書、特公昭45-4554号、同49-5614号、特開昭60-176834号、同60-203430号、同62-115035号の各公報に記載がある。

【0032】セルロースアセテート溶液は、表面温度が10℃以下の支持体上に流延することが好ましい。流延した後2秒以上風に当てて乾燥することが好ましい。得られたフィルムを支持体から剥ぎ取り、さらに100から160℃まで逐次温度を変えた高温風で乾燥して残留溶剤を蒸発させることもできる。以上の方法は、特公平

5-17844号公報に記載がある。この方法によると、流延から剥ぎ取りまでの時間を短縮することが可能である。

【0033】〔塗布層の形成〕製造したフィルムの上に、ポリマーおよび微粒子のような成分を含む塗布液を塗布して塗布層を設ける。塗布液の溶媒は、ポリマーの種類に応じて決定する。セルロース系のポリマー（例、ジアセチルセルロース）を用いる場合は、前述したフィルムの製造に用いるものと同様の有機溶媒が使用できる。塗布は、公知のディップ塗布法、ローラー塗布法、カーテン塗布法や押出塗布法を用いて実施できる。本発明のフィルムは、様々な用途に用いられるが、ハロゲン化銀写真感光材料の支持体として利用すると、特に効果がある。

#### 【0034】

##### 【実施例】

〔実施例1〕下記の組成の混合物を、30℃においてディゾルバー溶解機で2000rpmにて20分間攪拌した。混合物を-75℃まで冷却した（冷却速度：2℃/分）後、45℃まで昇温して透明なドープを得た。

#### 【0035】

#### 混合物組成 (1)

平均酢化度59.5%、平均重合度320のトリアセチルセルロース

トリフェニルホスフェート  
酢酸メチル  
エタノール

15重量部

2.25重量部

66.2重量部

16.55重量部

【0036】ドープを濾過した後、表面温度が20℃のステンレス支持体上に流延した。流延量は、乾燥後の厚さが80μmになるように調整した。60℃の乾燥風で乾燥し、揮発分量が30重量%の段階で、支持体からフィルムを剥離した。剥離したフィルムを100℃で60

分乾燥し、フィルムを得た。フィルムの乾燥では、自由収縮させた。フィルムの上に下記の組成の塗布液を25ml/m<sup>2</sup>となるように塗布し、100℃で3分間乾燥して、塗布層を設けたフィルムサンプルを得た。

#### 【0037】

#### 塗布層組成

メタノール  
アセトン  
ジアセチルセルロース  
二酸化珪素微粒子（平均粒径：0.1μm）

150ml

850ml

6g

0.7g

【0038】フィルムサンプルの厚み方向のリタデーション、ヘイズ、引裂強度、表面層の動摩擦係数および光透過率を測定した。具体的な測定条件は、前述した通りである。以上の結果は、後述する第1表にまとめて示す。

【0039】〔比較例1〕下記の組成の混合物を、30

℃においてディゾルバー溶解機で2000rpmにて3時間攪拌して透明なドープを得た。ドープを濾過した後、表面温度が20℃のステンレス支持体上に流延した。流延量は、乾燥後の厚さが80μmになるように調整した。60℃の乾燥風で乾燥し、揮発分量が30重量%の段階で、支持体からフィルムを剥離した。剥離した

フィルムを100℃で60分乾燥し、フィルムを得た。フィルムの乾燥では、自由収縮させた。フィルムの上に実施例1と同様に塗布層を設けて、フィルムサンプルを得た。フィルムサンプルの厚み方向のリタデーション、

ヘイズ、引裂強度、表面層の動摩擦係数および光透過率を実施例1と同様に評価した。結果は、後述する第1表にまとめて示す。

【0040】

---

混合物組成 (2)

---

平均酢化度59.5%、平均重合度320のトリアセチルセルロース

15重量部

トリフェニルホスフェート

2.25重量部

メチレンクロリド

66.2重量部

エタノール

16.55重量部

---

【0041】【比較例2】比較例1の混合物組成(2)を用いた以外は、実施例1と同様に処理してフィルムサンプルを得た。フィルムサンプルの厚み方向のリタデーション、ヘイズ、引裂強度、表面層の動摩擦係数および光透過率を実施例1と同様に評価した。結果は、後述する第1表にまとめて示す。

いた以外は、実施例1と同様に処理してフィルムサンプルを得た。フィルムサンプルの厚み方向のリタデーション、ヘイズ、引裂強度、表面層の動摩擦係数および光透過率を実施例1と同様に評価した。結果は、後述する第1表にまとめて示す。

【0043】

【0042】【実施例2】下記の混合物組成(3)を用

---

混合物組成 (3)

---

平均酢化度60.2%、平均重合度320のトリアセチルセルロース

15重量部

トリフェニルホスフェート

2.25重量部

酢酸メチル

74.5重量部

エタノール

8.25重量部

---

【0044】【比較例3】下記の混合物組成(4)を用いた以外は、比較例1と同様に処理してフィルムサンプルを得た。フィルムサンプルの厚み方向のリタデーション、ヘイズ、引裂強度、表面層の動摩擦係数および光透

過率を実施例1と同様に評価した。結果は、後述する第1表にまとめて示す。

【0045】

---

混合物組成 (4)

---

平均酢化度60.2%、平均重合度320のトリアセチルセルロース

15重量部

トリフェニルホスフェート

2.25重量部

メチレンクロリド

74.5重量部

エタノール

8.25重量部

---

【0046】【比較例4】比較例3の混合物組成(4)を用いた以外は、実施例1と同様に処理してフィルムサンプルを得た。フィルムサンプルの厚み方向のリタデーション、ヘイズ、引裂強度、表面層の動摩擦係数および光透過率を実施例1と同様に評価した。結果は、後述する第1表にまとめて示す。

いた以外は、実施例1と同様に処理してフィルムサンプルを得た。フィルムサンプルの厚み方向のリタデーション、ヘイズ、引裂強度、表面層の動摩擦係数および光透過率を実施例1と同様に評価した。結果は、後述する第1表にまとめて示す。

【0048】

【0047】【実施例3】下記の混合物組成(5)を用

---

## 混合物組成 (5)

平均酢化度 60.9%、平均重合度 320 のトリアセチルセルロース

	15 重量部
ジエチルフタレート	2.25 重量部
酢酸メチル	66.2 重量部
エタノール	16.55 重量部

【0049】 [比較例5] 下記の混合物組成 (6) を用いた以外は、比較例 1 と同様に処理してフィルムサンプルを得た。フィルムサンプルの厚み方向のリタデーション、ヘイズ、引裂強度、表面層の動摩擦係数および光透

過率を実施例 1 と同様に評価した。結果は、後述する第 1 表にまとめて示す。

【0050】

## 混合物組成 (6)

平均酢化度 60.9%、平均重合度 320 のトリアセチルセルロース

	15 重量部
ジエチルフタレート	2.25 重量部
メチレンクロリド	66.2 重量部
エタノール	16.55 重量部

【0051】 [比較例6] 比較例 5 の混合物組成 (6) を用いた以外は、実施例 1 と同様に処理してフィルムサンプルを得た。フィルムサンプルの厚み方向のリタデーション、ヘイズ、引裂強度、表面層の動摩擦係数および光透過率を実施例 1 と同様に評価した。結果は、後述する第 1 表にまとめて示す。

【0052】 [実施例4] 実施例 3 のフィルム製膜において、ステンレス支持体の温度を  $-10^{\circ}\text{C}$  とし、揮発分

が 55 重量% でフィルムを支持体から剥離し、 $100^{\circ}\text{C}$  で 60 分乾燥した以外は、実施例 1 と同様に処理してフィルムサンプルを得た。フィルムサンプルの厚み方向のリタデーション、ヘイズ、引裂強度、表面層の動摩擦係数および光透過率を実施例 1 と同様に評価した。結果は、下記第 1 表にまとめて示す。

【0053】

【表 1】

第 1 表

サンプル	ヘイズ	引裂強度	リタデーション	動摩擦係数	光透過率
実施例 1	0.25%	22.5 g	40 nm	0.13	92.5%
比較例 1	0.55%	18.5 g	56 nm	0.13	92.5%
比較例 2	0.45%	19.0 g	48 nm	0.13	92.5%
実施例 2	0.28%	21.3 g	38 nm	0.13	92.5%
比較例 3	0.62%	17.0 g	52 nm	0.13	92.5%
比較例 4	0.48%	18.0 g	47 nm	0.13	92.5%
実施例 3	0.30%	20.8 g	35 nm	0.13	92.5%
比較例 5	0.58%	16.5 g	49 nm	0.13	92.5%
比較例 6	0.50%	16.9 g	44 nm	0.13	92.5%
実施例 4	0.28%	24.6 g	32 nm	0.13	92.5%

【0054】

【発明の効果】 本発明により、従来の方法では製造する

ことができなかった、優れた光学的性質や物性を有するセルロースアセテートフィルムが得られた。

## 【手続補正書】

【提出日】平成9年4月21日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】

【発明の実施の形態】

【フィルムの特性】本発明のセルロースアセテートフィルムでは、ヘイズが2.0%以下である。ヘイズは、1.5%以下であることが好ましく、1.0%以下であることがより好ましく、0.5%以下であることがさらに好ましく、0.3%以下であることが最も好ましい。ヘイズの値は低いほど好ましいが、0.1%程度が下限値である。ヘイズは、ヘイズ計（例えば、1001DP型、日本電色工業（株）製）を用いて簡単に測定できる。その測定結果から、フィルムの厚さが80 $\mu$ mの場合のヘイズの値に換算する。また、本発明のセルロースアセテートフィルムでは、80 $\mu$ mの厚さに換算した引裂強度は、18g以上であることが好ましい。引裂強度は、19g以上であることがより好ましく、20g以上であることがさらに好ましく、20.5g以上であることが最も好ましい。引裂強度の値は、大きいほど好ましいが40g程度が上限値である。引裂強度は、50mm $\times$ 64mmに切り出したサンプルを、ISO6383/2-1983の規格に従い、引裂に要する加重を求める。フィルムの流延方向と、それに垂直な方向とで測定し、それらの平均値を引裂強度とする。その測定結果から、フィルムの厚さが80 $\mu$ mの場合の引裂強度の値に換算する。さらに、塗布層を設けた側のフィルムの面の動摩擦係数は、0.40以下であることが好ましい。動摩擦係数は、0.35以下であることがより好ましく、0.30以下であることがさらに好ましく、0.25以下であることが最も好ましい。動摩擦係数は、低いほど好ましいが0.10程度が下限値である。動摩擦係数は、JISやASTMが規定する方法に従い、鋼球を用いて容易に測定できる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】さらに、セルロースアセテートフィルムは、80 $\mu$ mの厚さに換算した光透過率が75%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましく、85%以上であることがさらに好ましく、90%以上であることが最も好ましい。光透過率は、透明度測定機（例えば、KOTAKI製作所製）を用いて可視光線の透過率を測定できる。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正内容】

【0038】フィルムサンプルのヘイズ、引裂強度、表面層の動摩擦係数および光透過率を測定した。具体的な測定条件は、前述した通りである。以上の結果は、後述する第1表にまとめて示す。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正内容】

【0039】【比較例1】下記の組成の混合物を、30℃においてディゾルバー溶解機で2000rpmにて3時間攪拌して透明なドープを得た。ドープを濾過した後、表面温度が20℃のステンレス支持体上に流延した。流延量は、乾燥後の厚さが80 $\mu$ mになるように調整した。60℃の乾燥風で乾燥し、揮発分量が30重量%の段階で、支持体からフィルムを剥離した。剥離したフィルムを100℃で60分乾燥し、フィルムを得た。フィルムの乾燥では、自由収縮させた。フィルムの上に実施例1と同様に塗布層を設けて、フィルムサンプルを得た。フィルムサンプルのヘイズ、引裂強度、表面層の動摩擦係数および光透過率を実施例1と同様に評価した。結果は、後述する第1表にまとめて示す。

## 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正内容】

【0041】【比較例2】比較例1の混合物組成（2）を用いた以外は、実施例1と同様に処理してフィルムサンプルを得た。フィルムサンプルのヘイズ、引裂強度、表面層の動摩擦係数および光透過率を実施例1と同様に評価した。結果は、後述する第1表にまとめて示す。

## 【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正内容】

【0042】【実施例2】下記の混合物組成（3）を用いた以外は、実施例1と同様に処理してフィルムサンプルを得た。フィルムサンプルのヘイズ、引裂強度、表面層の動摩擦係数および光透過率を実施例1と同様に評価した。結果は、後述する第1表にまとめて示す。

## 【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0044

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0044】 [比較例3] 下記の混合物組成(4)を用いた以外は、比較例1と同様に処理してフィルムサンプルを得た。フィルムサンプルのヘイズ、引裂強度、表面層の動摩擦係数および光透過率を実施例1と同様に評価した。結果は、後述する第1表にまとめて示す。

【手続補正8】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0046

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0046】 [比較例4] 比較例3の混合物組成(4)を用いた以外は、実施例1と同様に処理してフィルムサンプルを得た。フィルムサンプルのヘイズ、引裂強度、表面層の動摩擦係数および光透過率を実施例1と同様に評価した。結果は、後述する第1表にまとめて示す。

【手続補正9】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0047

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0047】 [実施例3] 下記の混合物組成(5)を用いた以外は、実施例1と同様に処理してフィルムサンプルを得た。フィルムサンプルのヘイズ、引裂強度、表面層の動摩擦係数および光透過率を実施例1と同様に評価した。結果は、後述する第1表にまとめて示す。

【手続補正10】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0049

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0049】 [比較例5] 下記の混合物組成(6)を用いた以外は、比較例1と同様に処理してフィルムサンプ

ルを得た。フィルムサンプルのヘイズ、引裂強度、表面層の動摩擦係数および光透過率を実施例1と同様に評価した。結果は、後述する第1表にまとめて示す。

【手続補正11】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0051

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0051】 [比較例6] 比較例5の混合物組成(6)を用いた以外は、実施例1と同様に処理してフィルムサンプルを得た。フィルムサンプルのヘイズ、引裂強度、表面層の動摩擦係数および光透過率を実施例1と同様に評価した。結果は、後述する第1表にまとめて示す。

【手続補正12】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0052

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0052】 [実施例4] 実施例3のフィルム製膜において、ステンレス支持体の温度を-10℃とし、揮発分が55重量%でフィルムを支持体から剥離し、100℃で60分乾燥した以外は、実施例1と同様に処理してフィルムサンプルを得た。フィルムサンプルのヘイズ、引裂強度、表面層の動摩擦係数および光透過率を実施例1と同様に評価した。結果は、下記第1表にまとめて示す。

【手続補正13】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0053

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0053】

【表1】

第1表

サンプル	ヘイズ	引裂強度	動摩擦係数	光透過率
実施例1	0.25%	22.5g	0.13	92.5%
比較例1	0.55%	18.5g	0.13	92.5%
比較例2	0.45%	19.0g	0.13	92.5%
実施例2	0.28%	21.3g	0.13	92.5%
比較例3	0.62%	17.0g	0.13	92.5%
比較例4	0.48%	18.0g	0.13	92.5%
実施例3	0.30%	20.8g	0.13	92.5%
比較例5	0.58%	16.5g	0.13	92.5%
比較例6	0.50%	16.9g	0.13	92.5%
実施例4	0.28%	24.6g	0.13	92.5%

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>  
G 0 3 C 1/795

識別記号 庁内整理番号

F I  
G 0 3 C 1/795

技術表示箇所